

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-41152

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 昭和61年(1986)2月27日  
 G 03 G 5/04 1 1 2 7381-2H  
 C 08 G 59/18 6946-4J  
 G 03 G 5/05 1 0 1 7381-2H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電子写真感光体

⑮ 特 願 昭59-162088

⑯ 出 願 昭59(1984)7月31日

⑰ 発 明 者 立 木 繁 雄 日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

⑱ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 若 林 邦 彦

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電子写真感光体

## 2. 特許請求の範囲

1. 導電層、電荷を発生する有機顔料を含有する電荷発生層及び電荷保持、輸送の機能を有する電荷輸送層を有する電子写真感光体において、電荷輸送層に熱可塑性樹脂及びエポキシ樹脂又はその硬化物を含有させてなる電子写真感光体。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、導電層、電荷を発生する有機顔料を含む電荷発生層及び電荷保持、輸送の機能を有する電荷輸送層を有する電子写真感光体に係り、特に電荷輸送層の密着性を向上した電子写真感光体に関する。

(従来の技術)

光導電性物質を感光材料として利用する電子写真感光体において、導電性物質としては、従来、セレン、酸化亜鉛、酸化チタン、硫化カドミウム

等の無機系導電性物質が主に用いられてきた。

しかし、これらの多くは、一般に毒性が強く、廃棄する方法にも問題がある。

一方、有機光導電性化合物を使用する感光材料は、無機系光導電性物質を使用する場合に比べて一般に、毒性が弱く、更に透明性、可撓性、軽量性、価格等の点において有利であるので、最近広く研究されてきている。

その中で電荷の発生と輸送という機能を分離した複合型感光体は、従来、有機導電性化合物を使用した感光体の大きな欠点であつた感度を大幅に向上させることができるため、近年急速な進歩を遂げつつある。

(発明が解決しようとする問題点)

これらの複合型感光体をカールソン法による電子写真装置に適用した場合には、まず感光体表面に静電潜像を形成し、次に異符号に帯電した一般にトナーと称する現像剤により、トナー画像を他の基体、例えば紙等に転写、定着し、コピーを得ることができる。この際、感光体表面にわずかに

残存しているトナーをブラシやブレード等を用いて除去(クリーニング)する必要がある。

このように現像、転写、クリーニングの工程を繰り返すことにより、感光体の表面は摩耗し、損傷を受け、その結果、転写画像が不鮮明になり、場合によつては電荷輸送層や電荷発生層の剝離を生じることにより、感光体の寿命は著しく短くなる。このような問題から感光体には強固な耐久性が要求されている。

そのために従来から、複合二層型電子写真感光体において通常は表面層となる電荷輸送層を硬くして耐摩耗性を高める方法や電子写真感光体の表面に硬い保護層を設ける方法が試みられている。

しかし、後者の保護層を設ける方法は、耐摩耗性は向上するものの、①電子写真特性における残留電位の増加や感度の低下を招きやすい、②保護層を設ける工程が増えるため生産性が低下する等の理由から、必ずしも好ましい方法ではない。

前者の表面層としての電荷輸送層の耐摩耗性を高めるために熱及び/又は光硬化性樹脂を電荷輸

送層の結合剤に用いることが考えられるが、この場合もやはり耐摩耗性は向上するものの、電子写真特性が劣化する。そこでこれらの欠点を回避するために、特開昭52-120834号公報、特開昭54-48555号公報で開示されているように、ポリカーボネート樹脂やポリアリレート樹脂等、溶剤を揮発するのみで硬く、強靱な皮膜を形成することのできる熱可塑性樹脂を電荷輸送層の結合剤として用いる方法が従来から実施されている。

しかし、これらの樹脂は、下地との密着性が悪く、剝離しやすいという問題がある。

従つて、本発明は、前記のような問題点を解決し、電荷輸送層の密着性を向上させ、電子写真特性、耐久性及び密着性において優れた電子写真感光体を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段及び作用)

本発明は、電荷輸送層に特定の結合剤を使用することによつて前記の問題点を解決したものである。

即ち、本発明は、導電層、電荷を発生する有機顔料を含有する電荷発生層及び電荷保持、輸送の機能を有する電荷輸送層を有する電子写真感光体において、電荷輸送層に熱可塑性樹脂及びエポキシ樹脂又はその硬化物を含有させてなる電子写真感光体に関する。

以下に、本発明に係る電子写真感光体に用いられる材料について詳述する。

まず、本発明において導電層とは、導電処理した紙又はプラスチックフィルム、アルミニウムのような金属箔を積層したプラスチックフィルム、金属板等の導電体である。

電荷発生層に含まれる電荷を発生する有機顔料としては、アゾキシベンゼン系、ジスアゾ系、トリスアゾ系、ベンゾイミダゾール系、多環式キノン系、インジゴイド系、キナクリドン系、フタロシアニン系、ペリレン系、メチン系等の電荷を発生することが知られている顔料を使用できる。これらの顔料は、例えば、特開昭47-37453号、特開昭47-37544号、特開昭47-

18543号、特開昭47-18544号、特開昭48-43942号、特開昭48-70538号、特開昭49-1231号、特開昭49-105536号、特開昭50-75214号、特開昭50-92738号公報に開示されている。特に、特開昭58-182640号公報及びヨーロッパ特許出願公開第92255号公報に記載されている $\pi$ 、 $\pi'$ 、 $\eta$ 及び $\eta'$ 型無金属フタロシアニンは長波長にまで高感度を有しダイオードレーザーを搭載したプリンター用の電子写真感光体としても有効である。このようなもののほか、光照射により電荷担体を発生する任意の有機顔料を使用することができる。

電荷輸送層の主成分である電荷輸送性物質としては、高分子化合物ではポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルインドロキノキサリン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン等が、低分子化合物ではフルオ

レン、フルオレノン、2,7-ジニトロ-9-フルオレノン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、4H-インデノ(1,2,6)チオフェン-4-オン、3,7-ジニトロ-ジベンゾチオフェン-5-オキシド、1-ブロモビレン、2-フェニルビレン、カルバゾール、3-フェニルカルバゾール、2-フェニルインドール、2-フェニルナフタリン、オキサジアゾール、オキサトリアゾール、1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノステリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、2-フェニル-4-(4-ジエチルアミノフェニル)-5-フェニルオキサゾール、トリフェニルアミン、イミダゾール、クリセン、テトラフェン、アクリデン並びにこれらの誘導体等がある。

また、電荷発生層に、電子写真感光体に通常使用される結合剤、可塑剤、流動性付与剤、ピンホール抑制剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。結合剤としては、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリケトン樹脂、ポリカ

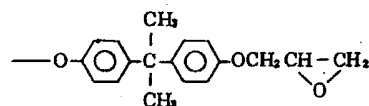
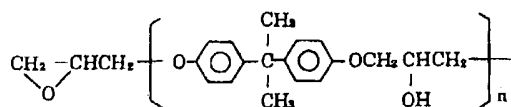
ーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂等が挙げられる。また、熱及び/又は光によつて架橋される熱硬化型及び光硬化型樹脂も使用できる。いずれにしても絶縁性で通常の状態では皮膜を形成しうる樹脂であれば特に制限はない。可塑剤としては、ハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレート等が挙げられる。流動性付与剤としては、モダフロー(モンサントケミカル社製)、アクロナール4F(バスター社製)等が挙げられ、ピンホール抑制剤としては、ベンゾイン、ジメチルフタレート等が挙げられる。これらは適宜選択して使用され、その量も適宜決定することができる。

電荷発生層中、結合剤は、前記有機顔料に対して300重量%以下の量で使用する。300重量%を超えると、電子写真特性が低下する。

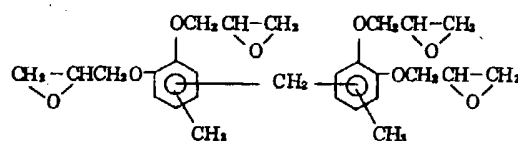
また、電荷輸送層中にも、電荷発生層と同様に可塑剤、流動性付与剤、ピンホール抑制剤等の添加剤を添加することができる。

本発明において、電荷輸送層に結合剤として用いる熱可塑性樹脂としては、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリアクリルアミド等が挙げられるが、特に耐久性の高いポリカーボネート樹脂、ポリアクリレート樹脂等が有利である。これらの樹脂は、電荷輸送性物質に対して20~300重量%使用する。20重量%未満では、電荷輸送層の耐久性が劣り、300重量%を超えると、電子写真特性が低下する。

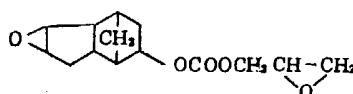
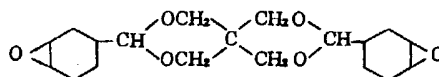
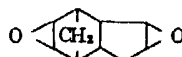
また、本発明において電荷輸送層の密着性を向上させるために添加するエポキシ樹脂としては、例えば下記の構造を有するものが挙げられる。

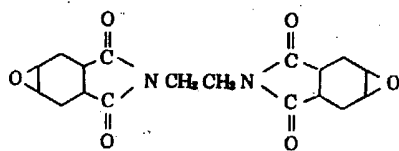


(ここで、nは0又は1~25の整数を示す)等のビスフェノール型エポキシ樹脂、

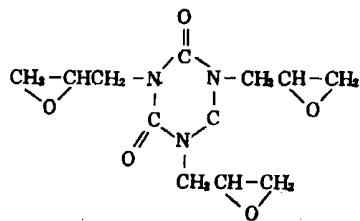


等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール型エポキシ樹脂、

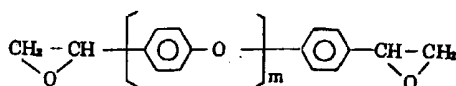




等の脂環式エポキシ樹脂,



等の複素環式エポキシ樹脂, エチレングリコール, グリセリンなどの多価アルコールのポリグリシジルエーテル,

(ここで,  $m$  は 1~5 の整数を示す)

などがある。

エポキシ樹脂は、電荷輸送層にそれ自体で、又

0.01~10重量%, 好ましくは0.1~3重量%とする。エポキシ樹脂の添加量が0.01重量%未満であると、密着性向上に効果がなく、10重量%を超えると、電子写真特性が低下し、結合剤との相溶性も悪くなる。

エポキシ樹脂を電荷輸送層に対して0.01~10重量%添加すると、密着性を向上するが、硬化剤を併用すれば、密着性向上の効果が更に増加する。この場合、硬化剤の添加量はエポキシ樹脂に対して0.1重量%から1000重量%の範囲であるのが好ましく、使用するエポキシ樹脂と硬化剤との関係から適宜決定することができる。好ましくは、エポキシ樹脂のエポキシ基に対して硬化剤の反応基が等当量以下になるように配合する。

本発明の電子写真感光体は、導電層の上に電荷発生層を形成し、その上に電荷輸送層を形成するか、電荷発生層と電荷輸送層とを逆の順序で積層してなる。

電荷発生層の厚さは0.01~10  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.2~5  $\mu\text{m}$ である。0.01  $\mu\text{m}$ 未満では、

は硬化剤で硬化させた硬化物として存在させることができる。

ここで、硬化剤としては、ポリメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等の脂肪族アミン、 $m$ -フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、2,6-ジアミノピリジン、 $m$ -アミノベンジルアミン等の芳香族アミン、 $N$ -メチルピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン、モルホリン、2-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロパン、ベンジルジメチルアミン、1-ヒドロキシエチル-2-ヘプタデシルグリオキサリジン等の第二若しくは第三アミン類、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸等の酸無水物、ポリアミド樹脂、ポリスルフィド樹脂、三フッ化硼素-モノエチルアミン錯体、ジシアンジアミド等がある。その他、上記化合物のシリコン変性物を使用することができる。

エポキシ樹脂の添加量は、電荷輸送層に対して

電荷発生層を均一に形成するのが困難になり、10  $\mu\text{m}$ を超えると、電荷写真特性が低下する傾向にある。また、電荷輸送層の厚さは好ましくは5~50  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは8~20  $\mu\text{m}$ である。5  $\mu\text{m}$ 未満では初期電位が低下し、50  $\mu\text{m}$ を超えると、感度が低下する傾向にある。

電荷発生層及び電荷輸送層を形成するには、各層の成分をアセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤に均一に溶解又は分散させた後、導電層上に塗布し、乾燥する。電荷輸送層にエポキシ樹脂の硬化物を含むさせるには、エポキシ樹脂、硬化剤及びその他の成分を溶剤に均一に溶解又は分散させた後、導電層上に塗布し、硬化、乾燥させる。このときエポキシ樹脂を硬化させるために、エポキシ樹脂の硬化反応に適した温度を適宜選択、採用することができる。

本発明になる電子写真感光体は、更に、導電層のすぐ上に薄い接着層、バリア層を有していても

よい。また、感光体の表面に保護層を設けることもできる。

本発明になる電子写真感光体を用いて複写を行うには、従来と同様、表面に帯電、露光を施した後、現像を行い、普通紙上に画像を転写し、定着すればよい。

#### (作用)

本発明において、電荷輸送層中に熱可塑性樹脂とエポキシ樹脂又はその硬化物を含有させると、導電層の上に電荷発生層、電荷輸送層をこの順序で積層した場合には電荷発生層と電荷輸送層との界面、電荷発生層と電荷輸送層が逆になつた場合には、導電層と電荷輸送層との界面の密着性を向上させる。

#### (実施例)

次に、実施例及び比較例に基づいて本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

以下の例中に用いる各材料を次に列記する。

#### (1) 電荷を発生する有機顔料

[トーレ・シリコン(商商品名)]

#### 比較例1

$\tau\text{-H}_2\text{PC}$  2.0 g, シリコンワニス 4.0 g 及びテトラヒドロフラン 9.4 g をボールミル(日本化学陶業製3寸ポットミル)を用いて8時間混練した。得られた顔料分散液をアプリケーションによりアルミニウム板(厚さ0.1 mm)上に塗工し、100℃で15分乾燥して厚さ1  $\mu\text{m}$  の電荷発生層を形成した。

次に、OXZ 5 g とポリカーボネート樹脂 15 g を塩化メチレン 14.0 g と混合し、完全に溶解させた。得られた塗液を前記の電荷発生層上にアプリケーションにより塗工し、90℃で20分乾燥して15  $\mu\text{m}$  の電荷輸送層を形成した。

#### 実施例1~5

比較例1と同じアルミニウム板上に比較例1と同様にして電荷発生層を形成した。

比較例1に示す電荷輸送層用塗液に、更に下記の第1表に示す割合でエポキシ樹脂及び硬化剤を配合し、完全に溶解させた後、比較例1と同様な

$\tau$ 型無金属フタロシアニン( $\tau\text{-H}_2\text{PC}$ )

#### (2) 電荷輸送性物質

2-(p-ジメチルアミノ)フェニル-4-(p-ジメチルアミノ)フェニル-5-(p-クロロフェニル)-1,3-オキサゾール(OXZ)

#### (3) 結合剤

シリコンワニス: KR-255

[信越化学工業(商商品名)]

ポリカーボネート樹脂: バンライト L-1250

[帝人化成工業(商商品名)]

#### (4) エポキシ樹脂

エピコート 1004 (EP-1004)

エポキシ当量 900~1000

[シエル化学(商商品名)]

エピコート 1009 (EP-1009)

エポキシ当量 2400~3300

[シエル化学(商商品名)]

#### (5) 硬化剤

2-エチル-4-メチルイミダゾール(EMI)

シリコン変性アミン(SR-2115K)

方法で電荷輸送層を積層した。

得られた電子写真感光体の電子写真特性及び密着性を試験し、結果を第1表に示す。

電子写真特性は、静電記録紙試験装置(川口電機製SP-428)を用いて行つた。

第1表中の初期電位( $V_0$ )は、負5KVのコロナを10秒間放電したときの表面電位を表し、暗減衰( $V_k$ )は、その後、暗所において30秒間放置したときの電位減衰を示し、半減露光量( $E_{50}$ )は10 lxの白色光を照射し、電位が半分になるまでの光量値(単位: lx)を示す。

また、密着性は、表面に予めナイフで網目状に傷を付けた上にセロテープを用いて剝離テストを行い、剝離の有無で示す。

第1表に示すように、比較例1の感光体は、密着性が悪く、容易に剝離するが、実施例1~5に示す本発明になる電子写真感光体は、密着性が良く、電子写真特性においても初期電位や暗減衰が向上させる。

以下余

第 1 表

	エポキシ樹脂 (注1)	硬 化 剤 (注1)	V <sub>0</sub> V	V <sub>k</sub> %	E50 ℓx	密着性 (注2)	
比較例 1	—	—	970	70	1.8	×	
実施例 1	EP1004	20	—	1020	73	1.8	○
実施例 2	EP1004	0.5 EMI	50	1040	75	1.9	○
実施例 3	EP1009	50	—	1050	72	1.8	○
実施例 4	EP1009	1.0 EMI	30	1040	76	1.8	○
実施例 5	EP1009	0.1 SR-2115K	50	1060	75	1.8	○

(注1) 単位は重量部である。

(注2) 密着性の評価：記号は下記のものを表す。

×＝完全に剥離      ○＝剥離なし

## (発明の効果)

本発明によれば、各層間の密着性が著しく向上した電子写真感光体が得られ、この感光体は電子写真特性においても優れており、初期電位及び暗減衰が向上する。

代理人 弁理士 若 林 邦 彦

